Zur Kenntnis der Diphenylbernsteinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Otto Hahn
aus Waldenburg (Schlesien).

Halle (Saale).
Druck von Heinrich John.
1917.

Referent: Prof. Dr. Schulze.

Dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546024_0069

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Theoretischer Teil 7

B. Praktischer Teil 29

α + β-Diphenylbernsteinsäurenitril 29

β-Diphenylbernsteinsäure 30

Darstellung des β-Diphenylbernsteinsäurechlorids . . . 32

Darstellung des β-Diphenylbernsteinsäureanilids 33

Darstellung der Diphenylsuccinamidsäure 34

Eine neue Bildungsweise des Bidesyls 35

Versuche zur Kennzeichnung des Bidesyls als Diketon . 37

1. Mit Hydroxylamin 37

2. Mit Phenylhydrazin 37

3. Mit Hydrazinhydrat 37

Darstellung des Diphenylbernsteinsäureanhydrids aus der β-Säure 38

Darstellung eines Diphenylbernsteinsäureimids 40

Die Verseifung des Imids 41

Derivate des Diphenylbernsteinsäureimids 42

Darstellung der β-Benzoyl α, β-diphenylpropionsäure . 42

Das Natriumsalz der β-Benzoyl α, β-diphenylpropionsäure 44

Äthylester der β-Benzoyl α, β-diphenylpropionsäure . . 44

Darstellung des α, β, γ-Triphenylkrotolaktons 45

Verseifung des Laktons 46

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf β-Benzoyl α, β-diphenylpropionsäure 46

Versuch zur Darstellung des Chlorids der β-Benzoyl α, β-diphenylpropionsäure 48

Seite
Versuche zum Nachweis der Ketogruppe in der β-Benzoyl α, β- diphenylpropionsäure 49
Versuche zur Spaltung der Diphenylbernsteinsäure in optisch aktive Säuren 50
1. Der β-Säure 50
2. Der α-Säure 51

A. Theoretischer Teil.

Von der Diphenylbernsteinsäure war bei Beginn dieser Arbeit nur bekannt, daß sie in einer α- und β-Modifikation existiert. Eine Trennung der beiden Säuren ist leicht herbeizuführen, da die α-Säure sich in siedendem Wasser löst, während die β-Säure erst mit reichlichen Mengen Alkohol nach längerem Erhitzen Löslichkeit zeigt. Die Darstellungsweise der beiden Säuren geschieht meist durch Verseifung ihrer Nitrile, und deswegen soll erst auf deren Bildungsart eingegangen werden.

Zuerst ist es wohl Franchimont[1]) gelungen, das Diphenylbernsteinsäurenitril, allerdings ohne nähere Charakterisierung desselben, zu erhalten. Bei der Herstellung von Benzylcyanid aus chlorbenzolhaltigem Benzylchlorid entstanden 3 Körper als Nebenprodukte, von denen der bei 220° schmelzende vielleicht Diphenylbernsteinsäurenitril gewesen ist.

Genauer ist dieses dann erst durch Reimer[2]) untersucht worden. Während dieser bei Einwirkung von 1 Tl Cyankalium auf 3 Tl Phenylbromacetonitril nur Dicyanstilben bekam, bildete sich beim Überschuß von Cyankalium daneben Dicyandibenzyl von Sp. 218°, dessen Entstehungsweise er durch die Gleichung erklärt:

$$2\,C_6H_5\text{—CHBr—CN—2 Br} = C_6H_5\text{—}\overset{\text{CH}}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{—}\overset{\text{CH}}{\overset{|}{\text{CH}}}\text{—}C_6H_5$$

Die Trennung des Diphenylbernsteinsäurenitrils in die α- und β-Form hat später Knoevenagel[3]) erreicht. Bei der Darstellung von Benzylcyanid aus Benzylchlorid und Cyankalium

---

[1]) B. **6**, 768.

[2]) B. **14**, 1799.

[3]) B. **25**, 290.

entstand als Nebenprodukt das Reimer'sche Nitril. Die Annahme, das letzteres sich nur infolge einer Verunreinigung des angewandten Benzylchlorids durch Benzalchlorid gebildet hatte, fand ihre Bestätigung; denn beim Erhitzen von 1 Molekül reinem Benzylchlorid und Cyankalium erhielt Knoevenagel in beträchtlicher Ausbeute Diphenylbernsteinsäurenitril. Er stellte folgende Formulierung dafür auf:

$$C_6H_5 \cdot CH_2Cl + C_6H_5 \cdot CHCl_2 + 3\,KCN = 3\,KCl + HCN + C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$$

Bei Zerlegung der Reaktion in vier Phasen bildet sich zunächst Benzylcyanid aus Benzylchlorid und Cyankalium:

$$\text{I.}\quad C_6H_5 \cdot CH_2Cl + KCN = KCl + C_6H_5 \cdot CH_2CN.$$

Dann reagiert dieses Benzylcyanid mit einem weiteren Molekül Cyankalium unter Entstehung von Kaliumbenzylcyanid und Entwicklung von Blausäure:

$$\text{II.}\quad C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN + KCN = HCN + C_6H_5 \cdot CHK \cdot CN.$$

Weiter wirkt jetzt Benzalchlorid auf Kaliumbenzylcyanid ein:

$$\text{III.}\quad C_6H_5 \cdot CHK \cdot CN + C_6H_5 \cdot CHCl_2 = KCl + C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$$

und schließlich kommt das dritte Molekül Cyankalium in folgender Weise zur Einwirkung:

$$\text{IV.}\quad C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CHCl \cdot C_6H_5 + KCN = KCl + C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$$

Im Laufe seiner Untersuchungen gelangt schließlich Knoevenagel zu den beiden Raumisomeren desselben. Ein Gemisch von Benzaldehyd und Cyankalium in alkoholischer Lösung ließ er mit Benzylchlorid in Reaktion treten. Diese soll nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5 \cdot CH_2Cl + KCN = HCl + C_6H_5 \cdot CH_2CN$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5 \cdot CH_2CN + KCN = HCN + C_6H_5 \cdot CHK \cdot CN$$

III. $C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + HCN = C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}H\\OH\\CN\end{matrix}$

IV. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN + C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}H\\OH\\CN\end{matrix} (+ KCN) = H_2O$

$$+ C_6H_5 \cdot CH \cdot CN$$
$$\cdot \quad |$$
$$C_6H_5 \cdot CH \cdot CN.$$

Wenn nun nach Gleichung IV ein Molekül Benzylcyanid mit ein Molekül Mandelsäurenitril erhitzt wurde, so bildete sich das Diphenylbernsteinsäurenitril.

Bei diesem Verfahren ließ sich aber ein einheitlich schmelzender Körper nicht erlangen. Erst durch fraktionierte Kristallisation gelang es, zwei Körper mit scharfem Schmelzpunkt zu erhalten und zwar die β-Modifikation des Nitrils vom Sp. 239° — 240° und die α-Form vom Sp. 160°. Längeres Erhitzen mit Eisessig führt allein zum β-Nitril, mit abs. Alkokol zum α-Nitril.

Mit etwas besserer Ausbeute vollzieht sich die Nitrilherstellung nach Lapworth [1]) durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 5 g α-Phenylzimmtsäurenitril mit 5 g Cyankalium auf dem Wasserbad in einer Zeitdauer von etwa 20 Minuten. Die Ausbeute an Nitril ergab 1,8 g.

Bei seinen Arbeiten über die Addition von Blausäure an ungesättigte Verbindungen macht Knoevenagel [2]) denselben Versuch nur mit dem Unterschied, daß er mit einer wäßrigen Lösung von Cyankalium arbeitete. Diesem Umstande schreibt er die Entstehung eines Nebenproduktes zu, das Lapworth nicht erhalten hatte und das weiter unten näher beschrieben werden soll.

Schließlich soll noch eine Bildungsart des β-Nitrils von Avery und Upson [3]) erwähnt werden. Durch die Untersuchungen von Higson und Thorpe [4]) über die Kondensation von Natriumcyanessigester mit Aldehydcyanhydrinen wurden sie

[1]) Journ. of the Chem. Soc. **83**, 1003.
[2]) B. **37**, 4067.
[3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 600.
[4]) Journ. Chem. Soc. London **89**, 1455.

veranlaßt, ähnliche Produkte durch Kondensation von Benzylcyanid mit Aldehydcyanhydrinen herzustellen. Sie konstatierten, daß Natriumbenzylcyanid sich vollkommen analog wie Natriumcyanessigester verhalte. So erhielten sie unter anderem durch Kondensation von 47,7 g Benzalcyanhydrin mit 49 g Natriumbenzylcyanid und mehrstündiges Erhitzen des Kondensationsproduktes mit wenig überschüssiger Schwefelsäure das β-Nitril.

Wenn auch die Diphenylbernsteinsäure durch Verseifung ihres Nitrils dargestellt wird, so ist doch ihre Synthese wenigstens in der α-Form schon längere Zeit bekannt, als die des Nitrils selbst und zuerst von Franchimont[1]) ausgeführt worden. Er erhitzte Phenylbromessigester mit Alkohol und Cyankalium im zugeschmolzenen Kolben einige Tage auf dem Wasserbad. Nach dem Verseifen des Reaktionsproduktes mit Kali ergab die Analyse die empirische Formel $C_8H_7O_2$. Die Annahme, daß sich zwei Moleküle Phenylbromessigsäure unter Bromverlust verbinden, führte schließlich zu einer Verdoppelung derselben:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot COOH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot COOH. \end{array}$$

Reimer[2]) hat dann das Vorkommen zweier isomeren Diphenylbernsteinsäuren festgestellt. Durch Reduktion des Stilbendikarbonsäureanhydrids, das derselbe Verfasser[3]) aus Dicyanstilben dargestellt hatte, erhielt er mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung die Franchimont'sche Säure nur als Nebenprodukt, in überwiegender Menge aber eine derselben isomere. Deren Trennung führte er durch ihre Überführung in ihre Baryumsalze herbei, wobei sich das der α-Säure sofort abschied, während das der β-Säure vollständig gelöst blieb.

In ihrem chemischen und physikalischen Verhalten zeigen beide Säuren große Unterschiede. Während die Salze der α-Form in Wasser meist schwer oder unlöslich sind, zeigen die der β-Modifikation mit wenigen Ausnahmen große Löslichkeit. Hingegen löst sich die α-Säure in siedendem Wasser und kristallisiert

[1]) B. **5**, 1048.
[2]) B. **14**, 1902.
[3]) B. **13**, 742.

daraus mit einem Molekül Kristallwasser; die β-Säure wiederum ist darin unlöslich. Auch die Schmelzpunkte sind ganz verschieden: die α-Säure schmilzt bei 183°, um sogleich wieder zu erstarren und dann bei 222° unter Bildung ihres Anhydrids zu schmelzen, die β-Säure schmilzt, aus siedendem Alkohol umkristallisiert, bei 229°. In der Literatur zeigen sich allerdings erhebliche Differenzen in der Schmelzpunktangabe der β-Form. Während Knoevenagel[1]) durch Verseifung des β-Nitrils zu demselben Resultat wie Reimer gelangt, finden Anschütz und Bendix[2]) als Schmelzpunkt für die β-Säure 245° und Roser[3]) sogar 252° bei schnellem Erhitzen, wobei sich die Substanz unter Gasentwicklung zersetzt. Bei vorliegende Untersuchungen ergab der Schmelzpunkt stets 229°.

Trotz der Differenzen im Verhalten der beiden Säuren lassen sich diese dennoch, wie Reimer weiter angibt, leicht ineinander überführen. Erhitzt man die α-Form einige Stunden mit Salzsäure auf 200°, so verwandelt sie sich vollständig in die β-Säure. Letztere nun bei derselben Temperatur mit Barytwasser erhitzt, ergibt wieder die α-Säure.

Eine Umlagerung mit gleichzeitiger Verseifung findet nach meinen Versuchen beim Kochen des (α + β) Nitrils mit Schwefelsäure (1 : 1 Vol.) statt. Hierbei entsteht ausschließlich die β-Säure. Knoevenagel[4]) führt erst das Gemenge von (α + β) Nitril durch Erhitzen mit Eisessig in das β-Nitril über und gewinnt dann die β-Säure durch Verseifung des Nitrils mit konzentrierter Salzsäure bei einer Temperatur von 150°—160° im geschlossenen Rohr.

Über die Darstellung der Diphenylbernsteinsäureester gelangen Hell und Weinzweig[1]) zu den Säuren selbst. Sie ließen auf Phenylbromessigester getrocknetes Silber einwirken. Der Ätherauszug der braunen Reaktionsmasse ergab durch Impfen mit einigen Kristallen, die man vorher durch Verdunsten der ätherischen Lösung auf einem Uhrglas erhalten hatte, eine reich-

[1]) An. **259**, 91.
[2]) An. **247**, 152.
[3]) B. **25**, 297.
[4]) B. **28**, 2452.

liche Ausscheidung eines kristallinischen Niederschlages, der durch Abfiltrieren getrennt, aus Alkohol in kleinen Nadeln kristallisierte. Die Analyse und der Schmelzpunkt 136° entsprachen dem von Reimer[1]) aus der β-Dibenzyldikarbonsäure hergestellten Ester. Aus dem ätherischen Filtrat resultierte durch weiteres Verdunsten des Lösungsmittels ein zweiter Ester, der sich als α-Diphenylbernsteinsäureester vom Sp. 84° erwies und in seinen Eigenschaften mit dem übereinstimmte, den Reimer durch Esterifizierung der α-Dibenzyldikarbonsäure erhalten hatte.

Eigenartige Verhältnisse zeigten sich nun bei der Verseifung der beiden Ester. Der α-Ester ließ sich leicht verseifen, dabei schied sich das in Alkohol unlösliche Kalisalz der neuen Säure ab. Die mit Schwefelsäure daraus in Freiheit gesetzte Säure schmolz zuerst bei 183°, wurde dann wieder fest, um sich bei 220° zu verflüssigen, erwies sich also als identisch mit der α-Diphenylbernsteinsäure.

Wider Erwarten ergab der β-Ester nach 4—5 stündigem Erhitzen ebenfalls das Kaliumsalz der α-Säure, bewiesen durch den Schmelzpunkt dieser Säure und die Überführung derselben mit abs. Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure in den α-Ester vom Sp. 84°.

Beide Ester lieferten andererseits durch Verseifung mit Bromwasserstoffsäure bei 120°—130° ausschließlich die β-Säure, so daß hier ein Analogon mit der Reimer'schen Angabe vorlag, wonach die Diphenylbernsteinsäure durch Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser ineinander übergeführt werden können.

Eine ähnliche Darstellungsweise der Diphenylbernsteinsäureester führte noch Komnenos[2]) aus. Er ließ auf ein Gemisch von Natriumäthylat und Phenylessigsäureäthylester Jod einwirken. Das aus dem Ätherauszug resultierende gelblichbraune Öl wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen. Das bei 210°—230° übergehende Produkt erwies sich als der bei 140° schmelzende β-Diphenylbernsteinsäureester, der beim Verseifen durch die umlagernde Wirkung des Alkalis ein Gemisch von

[1]) B. 14, 1804.
[2]) An. 375, 254.

α- und β-Säure ergab. Die Reaktion soll im folgenden Sinne verlaufen:

$$\begin{matrix} C_6H_5—CH\,Na—COOC_2H_5 \\ C_6H_5—CH\,Na—COOC_2H_5 \end{matrix} + J_2 = \begin{matrix} C_6H_5—CH—COOC_2H_5 \\ | \\ C_6H_5—CH—COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,NaJ.$$

Eine Erweiterung des Verfahrens gelang Wren und Still,[1]) indem sie den Ölrückstand nach Entfernung des β-Esters einer Vakuumdestillation unterwarfen. Sie konnten dadurch neben dem β-Ester noch die entsprechende α-Form isolieren.

Auf Anregung von Herrn Prof. Vorländer sollte ich die beiden Diphenylbernsteinsäuren auf ihre optische Spaltbarkeit untersuchen, da diese zwei asymetrische Kohlenstoffatome aufweisen. Ehe ich jedoch auf meine eigenen Versuche eingehe, ist es vielleicht zweckmäßig, die früheren Anschauungen über die Konstitution dieser Säuren zu erwähnen.

Ohne experimentelle Bestätigung führt Reimer[2]) diese auf Strukturverschiedenheit zurück und schlägt folgende Formulierung vor:

$$\text{Für die α-Säure} = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot COOH \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot COOH \end{matrix}$$

$$\text{Für die β-Säure} = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot (COOH)_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH_2. \end{matrix}$$

Zur Begründung dieser Anschauung zieht er die beiden von Zincke[3]) dargestellten Hydrobenzoine zum Vergleich heran. Zincke hatte durch Verseifung des aus essigsaurem Silber und Stilbenbromid erhaltenen Diacetats die beiden Hydrobenzoine gewonnen. Wenn er auch die physikalische Isomerie der beiden Körper für wahrscheinlicher hält, so läßt er die Möglichkeit ihrer Strukturverschiedenheit in folgender Form zu:

$$\begin{matrix} C_6H_5—CHOH \\ C_6H_5—CHOH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5—C\,(OH)_2 \\ | \\ C_6H^5 \qquad CH_2. \end{matrix}$$

[1]) Journ. Chem. **107**. 444.
[2]) B. **14**. 1807.
[3]) B. **7**, 1809; VII, 1706; VIII, 798; X, 999; XI. 72.

Schon aus den Formeln sollen nach Reimer die nahen Beziehungen der Diphenylbernsteinsäure und des Hydrobenzoins zueinander ersichtlich sein.

$$\begin{array}{ll} C_6H_5 \cdot CHOH & C_6H_5 \cdot CH \cdot COOH \\ | & | \\ C_6H_5 \cdot CHOH & C_6H_5 \cdot CH \cdot COOH. \end{array}$$

In ähnlicher Weise baut er die Diphenylbernsteinsäure auf und betont diesen Aufbau deswegen, weil sich dadurch erklären läßt, daß beide Säuren beim Erhitzen mit Kalk Dibenzyl und bei der Oxydation Benzoelsäure liefern. Ferner spricht er die symmetrische der oben angeführten Formeln aus dem Grunde der α-Säure zu, weil erstens durch Einwirkung von Cyankalium auf Phenylbromessigester nur α-Säure erhalten worden ist und zweitens diese Säure bei der Anhydridbildung eine größere Ähnlichkeit mit der Stilbendikarbonsäure zeigt, als die β-Säure. Ferner weist er noch auf die Analogie mit der Malein- und Fumarsäure hin, da Maleinsäure beim Erhitzen mit Salzsäure in Fumarsäure übergeht, ebenso die α-Diphenylbernsteinsäure in die β-Modifikation.

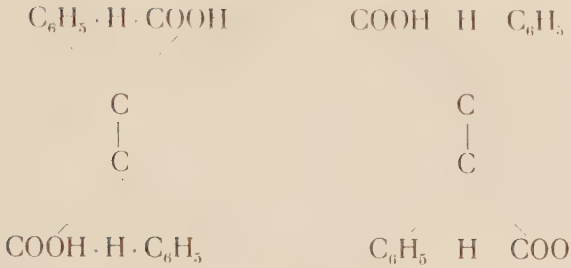
Roser[1]) gibt den beiden Säuren ebenfalls strukturverschiedene Formeln, ohne auf eine nähere Erklärung einzugehen.

Der α-Säure: $C_6H_5—CH—C=(OH)_2$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \quad > O$
$\qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5—CH—CO$

Der β-Säure: $C_6H_5—CH\ -COOH$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$
$\qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5—CH—COOH.$

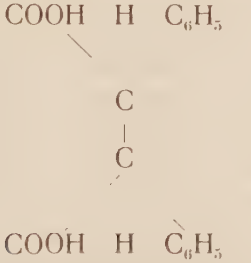
Diesen Anschauungen tritt Anschütz[2]) entgegen. Schon die Existenz zweier verschiedener Anhydride spreche gegen die Roser'sche Annahme, daß die eine Säure das der anderen entsprechende Dioxylakton sei. Ferner müßte sich bei der Formulierung von Roser die α-Säure schwerer in ihr Anhydrid umwandeln lassen, als die β-Säure; das Gegenteil ist aber der Fall. Er erklärt den Aufbau der beiden Diphenylbernsteinsäuren stereochemisch und stellt die α- und β-Modifikation in Parallele mit der Traubensäure und inaktiven Weinsäure und zwar so, daß die α-Säure aus gleichen Mengen links- und rechtsdrehender Säure zusammengesetzt ist:

[1]) B. **15**. 2347.
[2]) An. **259**. 98.



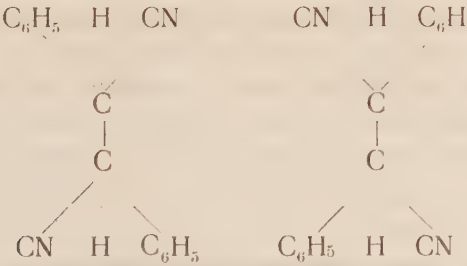
α-Diphenylbernsteinsäure

und die β-Säure der Meso-Weinsäure entsprechend



β-Diphenylbernsteinsäure.

Dieser Ansicht schließt sich ebenfalls Knoevenagel[1]) an. Maßgebend dafür ist ihm die leichte Umwandelbarkeit der beiden Diphenylbernsteinsäurennitrile ineinander, und er kommt unter Zugrundelegung der Le Bell- van't Hoff'schen Anschauungen und unter Berücksichtigung des optischen Verhaltens der beiden Nitrile, die Polarisationsebene des Lichtes nicht zu drehen, zu folgenden im Raume gedachten Formelbildern I und II:



I.

α-Diphenylbernsteinsäurenitril.

[1]) B. **25**, 299.

II.

β-Diphenylbernsteinsäurenitril.

Dementsprechend entstände bei der Verseifung aus I. die α-Säure, aus II. die β-Form.

Eine Spaltung der verschiedenen Modifikationen war bis Anfang 1914 noch nicht gelungen, so daß die Annahme der Racemform für die α-Diphenylbernsteinsäure noch willkürlich war.

Deshalb untersuchte ich zunächst die β-Säure auf ihre optische Spaltbarkeit und benutzte als optisch aktive Base das Cinchonin. Da die sauren Salze bei mehrbasischen Säuren besser kristallisieren sollen, verwandte ich äquimolekulare Mengenverhältnisse. Es bildeten sich auch schöne rhombische Kristalle. Die aus der ersten Kristallisation gewonnene Säure drehte die Ebene des polarisierten Lichtes nicht. Selbst ein qualitativer Versuch war schwer auszuführen, da die Diphenylbernsteinsäure infolge ihrer Schwerlöslichkeit in abs. Alkohol rasch wieder auskristallisierte. Erst nach mehreren Filtrationen, wodurch natürlich auch die Konzentration sehr herabgemindert wurde, konnte eine Prüfung auf Polarisation vor sich gehen. Diese verlief aber negativ, so daß die 2. Kristallisation auf ihre optische Drehbarkeit nicht untersucht wurde.

Nunmehr versuchte ich aus der α-Säure teils neutrale, teils saure Salze mit optisch aktiven Basen herzustellen. So erhielt ich das neutrale Brucinsalz nur als öligen Rückstand.

Mehrere Versuche mit dem sauren Cinchoninsalz scheiterten aus demselben Grunde.

Erst das saure Chininsalz ergab stäbchenförmige Kristalle. Die durch fraktionierte Kristallisation erhaltene Säure beobachtete ich nur im Wild'schen Polaristribometer und konnte keine Drehung konstatieren.

Für diese und die übrigen Versuche stellte ich zunächst das ($\alpha + \beta$) Diphenylbernsteinsäurenitril nach Knoevenagel[1]) durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Benzylcyanid, Mandelsäurenitril und Cyankalium dar. Durch Verseifung mit konzentrierter Salzsäure bei einer Temperatur von 180°—200° war nach einer Zeitdauer von etwa sechs Stunden gleichzeitig eine Umlagerung der α-Modifikation in die β-Form eingetreten, so daß ich allein die β-Säure erhielt.

Zur Herstellung der α-Säure war es nur nötig, nach Reimer[2]) die β-Säure im Einschlußrohr auf 200° mit Barytwasser zu erhitzen.

Infolge des Krieges mußten die Untersuchungen über die optische Spaltbarkeit der beiden Säuren unterbrochen werden, und während dieser Zeit ist es den Engländern Wren und Still[3]) gelungen, die α-Säure in ihre optische aktive Komponenten zu spalten. Da es unmöglich war, die Originalliteratur zu beschaffen, muß ich auf die im Zentralblatt[4]) gemachten Angaben zurückgreifen.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren von Komnenos[5]) bereiteten sie die α-Säure und benutzten Brucin als optisch aktive Base. Für die d-Säure wird als Sp. 179°—180° angegeben, die nach dem Wiedererstarren einen Sp. von 212°—214° hat. Die l-Säure, aus den Rückständen der α-Säure isoliert, schmilzt bei 176°—177°, nach dem Wiedererstarren bei 211,5°—214°.

In einer späteren Arbeit besprechen dieselben Autoren[6]) einige Derivate der d- und l-Säure, wie die Anhydride, Methyl- und Aethylester.

In geringer Menge finden noch Kenzie, Keith und Martin[7]) d-Diphenylbernsteinsäure, wenn sie Phenylmagnesiumbromid auf l-Phenylchloressigsäure einwirken ließen. 30 g l-Phenylchloressigsäure und 4 Mol. Phenylmagnesiumbromid lieferten

---

[1]) B. **25**, 290.
[2]) B. **14**, 1802.
[3]) Journ. Chem. Soc. **107**, 444.
[4]) C. 1915, 128.
[5]) An. **375**, 254.
[6]) Journ. Chem. Soc. London **107**, 1449 und C. 1916, 99.
[7]) C. 1915, 888.

neben 30 g Diphenyl, 1,6 g d-α-β-Dioxy-α, β-triphenyläthan, 1 g Diphenylbernsteinsäure, 3,1 g Diphenylessigsäure, 0,2 g d-Diphenylbernsteinsäure.

Auf Grund dieser Resultate war nach der Wiederaufnahme der vorliegenden Arbeit eine weitere Beschäftigung mit der α-Diphenylbernsteinsäure hinfällig geworden, und es wurden daher die bereits früher begonnenen Untersuchungen über die Umwandlungsprodukte der leichter zugänglichen β-Säure fortgesetzt.

Von den einfachsten Derivaten dieser Säure war bisher deren Chlorid noch nicht bekannt. Dessen Darstellung erfolgt unschwer im siedenden Wasserbad mit Phosphorpentachlorid:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot COOH \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot COOH \end{matrix} + 2\,PCl_5 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot COCl \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot COCl \end{matrix} + 2\,POCl_3 + 2\,HCl.$$

Trotzdem ich von der Mesoform ausging, lag doch die Möglichkeit vor, daß beim Verseifen des Chlorids ein Gemenge von (α + β) Säure entstanden war, analog der Angabe von Anschütz,[1]) der beim Verseifen des aus β-Säure und Acetylchlorid erhaltenen Anhydrids mit Wasser oder Kali 25 % β-Säure und 75 % α-Säure erhielt.

Nach der Verseifung des Chlorids mit alkoholischer Kalilauge zeigte jedoch der Schmelzpunkt eindeutig den der β-Säure und zwar 229°, so daß also anzunehmen ist, daß die β-Modifikation des Chlorids die beständigere ist. Auch nach der Überführung in den Aethylester stimmte der Schmelzpunkt mit dem des in der Literatur bekannten β-Esters überein, während der α-Aethylester schon bei 84°—85° nach Reimer[2]) schmilzt. Ebenso zeigte ein Gemisch des nach den Angaben von Anschütz dargestellten β-Esters mit dem aus Chlorid erhaltenen keine Depression im Schmelzpunkt.

Bezüglich der Konstitution des Chlorids kommen zwei Formen in Frage, die symmetrische und die asymmetrische:

[1]) An. **259**, 95.
[2]) B. **14**, 1802.

$$\begin{array}{lcl} C_6H_5 \cdot CH \cdot COCl & & C_6H_5 \cdot CH \cdot CCl_2 \\ & & \quad\quad\quad\quad\quad\quad O \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot COCl & & C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \\ \text{I.} & & \text{II.} \end{array}$$

Bestimmend für die Formel I ist das Verhalten des Chlorids gegenüber Anilin, da beide Körper heftig miteinander reagieren. Nach Ott[1]) soll gerade den symmetrischen Chloriden große Reaktionsfähigkeit zukommen. So lagerte er mit Hilfe von Aluminiumchlorid Phtalylchlorid in ein o-Phtalylchlorid um, dem nach seinen charakteristischen Eigenschaften die Laktonformel zugesprochen werden mußte. Während vor der Umlagerung sich große Reaktionsgeschwindigkeit sowohl gegenüber Anilin als auch Methylalkohol zeigte, war diese nachher sehr stark herabgemindert. Dieselben Beobachtungen machte er beim Malein- und Fumarsäurechlorid und Succinylchlorid. Die mit Benzol und Aluminiumchlorid vollzogene Reaktion des Diphenylbernsteinsäurechlorids, die von mir ausgeführt ist und zum Bidesyl führt, kann dagegen als Konstitutionsbeweis nicht angeführt werden, wie D. Vorländer[2]) gelegentlich des Konstitutionsbeweises des Benzalpinakolins angibt, eine Ansicht, die Ott voll und ganz bestätigt.

Durch diese eben schon erwähnte Reaktion erhielt ich ein Diketon nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH \cdot COCl \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot COCl \end{array} + 2\,C_6H_6 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array} + 2\,HCl.$$

Bei der näheren Untersuchung erwies sich dieses als identisch mit dem schon auf anderen Wegen dargestellten Bidesyl. So gewann Zinin[3]) durch Reduktion mit Essigsäure und Zink aus oktaedrischem Oxylepiden Hydroxylepiden, das mit Knoevenagel[4]) weiterhin als Bidesyl bezeichnet werden soll.

Die Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse desselben konnte ich bestätigen. Selbst längeres Kochen mit abs. Alkohol

[1]) An. **392**, 245.
[2]) B. **30**, 2268.
[3]) J. **1875**, 409.
[4]) B. **21**, 1356.

bringt nur einen Teil in Lösung. Der Schmelzpunkt des aus Benzol auskristallisierenden Körpers lag bei 252°—253° (Zinin 251°; Knoevenagel 254°—255°). Das von mir dargestellte Bidesyl gibt auch die von Fehrlin[1]) angegebene Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure. Schon beim leichten Erwärmen zeigte sich eine von hell- zu dunkelgrün übergehende Farbe. Störend wirkten nur die bei Aluminiumchloridsynthesen oft vorkommenden harzigen Beimengungen. Als Nebenprodukt gewann ich aus diesen eine Säure, die bei einer anderen Reaktion näher beschrieben werden soll.

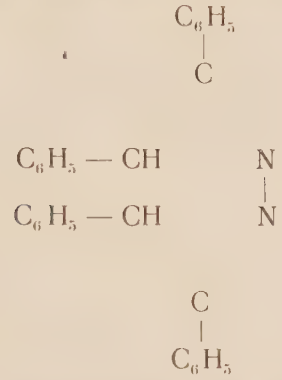
Mit dem so dargestellten Bidesyl habe ich einige Versuche zum exakten Nachweis seiner Diketonnatur ausgeführt. Eine Oximierung des Bidesyls hat sich bisher noch nicht bewerkstelligen lassen. So erhielt Knoevenagel[2]) beim Erhitzen dieser Substanz mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung wohl einen im Schmelzpunkt veränderten, aber stickstofffreien Körper.

Auch Phenylhydrazin erwies sich stets zur Erkennung der Ketonatur des Bidesyls als ungeeignet. Smith[3]) führt diese Erscheinung auf die Größe des betreffenden Moleküls und ihre daraus folgende Trägheit zurück; denn dieselben Beobachtungen macht er bei dem Diphenacylmalonsäureester und der Triphenylbenzoylpropionsäure. Selbst angestellte Versuche mit den beiden Reagenzien erwiesen sich ebenfalls als ergebnislos.

Indessen dürfte sich das Bidesyl gegenüber Hydrazinhydrat reaktionsfähiger verhalten, da beim Erhitzen im geschlossenen Rohr ein stickstoffhaltiger Körper entsteht. Dieser ist in verdünntem Alkohol wohl leicht löslich, fällt aber daraus amorph wieder aus. Aus Benzol als Lösungsmittel scheidet er sich in geringen Mengen kristallinisch aus. Der Hauptteil blieb jedoch gelöst und kommt erst bei weiteren Verdunsten des Benzols etwas verunreinigt heraus, so daß von einer Analyse abgesehen werden mußte.[4])

[1]) B. **22**, 553.
[2]) B. **21**, 1360.
[3]) An. **289**, 327.
[4]) Petroläther als Fällungsmittel war infolge des Krieges nicht erhältlich, ein Umstand, der sich schon bei der Reindarstellung des Bidesyls

Der Körper hätte die Zusammensetzung haben können:



Japp und Klingemann[2]) erhielten eine solche Verbindung aus Dibenzoylstilben, Hydrazinhydrat und abs. Alkohol.

Die beiden von mir und von Japp erhaltenen Produkte scheinen sicher nicht identisch zu sein, soweit sich bei der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz darüber Angaben machen lassen können.

Der Japp'sche Hydrazin-Körper ist in reinem Zustande gelb gefärbt, während die vorliegende Substanz nach mehrmaliger Umkristallisierung fast farblos wurde. Außerdem kristallisiert letztere nicht aus Alkohol.

Die dem Diphenylbernsteinsäurechlorid zukommende Reaktionsfähigkeit benutzte ich noch zur Darstellung einiger Stickstoffderivate. Mit Anilin erhielt ich unter heftiger Reaktion schon in der Kälte das Dianilid der β-Säure.

Bedeutend träger verhält sich das Diphenylbernsteinsäureanhydrid gegenüber Anilin. Anschütz und Bendix[2]) erhitzten dieses mit seinem halben Gewicht Anilin auf 170°—175°, um das Diphenylsuccinail $C_{22}H_{17}NO_2$ zu gewinnen. Durch Kochen

---

sehr störend bemerkbar machte, so daß hier schon größere Mengen vollkommen rein nicht gewonnen werden konnten. Im übrigen verzögerte das Fehlen noch von anderen Reagenzien, wie Eisessig, Thionylchlorid, Phosphorpentachlorid vorliegende Arbeit erheblich oder machte viele Versuche überhaupt unmöglich.

[1]) Journ. of the Chem. Soc. **87**, 707.

[2]) An. **259**, 92.

mit Barytwasser stellten sie daraus noch die Diphenylsuccinanilsäure $C_{22}H_{19}NO_3$ her.

Gegenüber Ammoniak zeigte sich das Chlorid nicht so reaktionsfähig. Bei einer Temperatur von 50°—70° wirkte das Gas gleichzeitig verseifend, und ich erhielt der Titration und der Stickstoffanalyse nach die Diphenylsuccinamidsäure nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot COCl \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot COCl \end{matrix} + 2\,NH_3 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CONH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot COOH \end{matrix} + NH_4Cl.$$

Beabsichtigt war, das ebenfalls noch unbekannte Diamid der Diphenylbernsteinsäure zu gewinnen.

Eine Reihe anderer Derivate dieser Säure stellte ich von derem Anhydrid aus dar. Ich gewann letzteres nach dem Verfahren von Tillmanns.[1])

Dieser führte die beiden Diphenylbernsteinsäuren mit Acetylchlorid nach den Angaben von Anschütz[2]) bei 120° in ihre Anhydride über, wobei sich die α-Säure leicht, die β-Säure hingegen beträchtlich schwerer in ihr Anhydrid umwandelte. Trotz der sehr ähnlichen Kristallisation und fast gleichen Schmelzpunktes — die α-Form schmilzt bei 111°—112°, die β-Modifikation bei 112° — stellt derselbe Verfasser die Isomerie der beiden Verbindungen fest; denn das α-Anhydrid soll sich durch Behandeln mit Alkalien in die wasserlösliche α-Säure, das β-Anhydrid in die entsprechende β-Form umwandeln.

Ohne nun auf die Untersuchungen Tillmanns näher einzugehen, hat sich Anschütz[2]) selbst mit den Verseifungsprodukten der Anhydride beschäftigt und gelangt zu ganz anderen Resultaten. Das α-Anhydrid stellt er in der Kälte durch Übergießen der Säure mit dem dreifachen Gewicht Acetylchlorid her. Beim Verseifen desselben mit Wasser erhielt er aber ein Gemenge von ca. 96% α-Diphenylbernsteinsäure und ca. 4% β-Säure. Auch mit Kalilauge, mochte er nun in der Kälte oder Wärme arbeiten, resultierte stets ein Gemisch beider Modifikationen.

Ebenso verhielt sich das β-Anhydrid gegenüber der Verseifung. Die α-Säure war auch hier der überwiegende Teil, etwa

[1]) An. **258**, 90.
[2]) An. **226**, 7.

im Verhältnis 3 : 1; jedoch wechselten die Ausbeuten bei den verschiedenen Darstellungen.

Da aber diese bedeutend mehr β-Säure enthielten, als bei der Verseifung von α-Anhydrid entstand, glaubt Anschütz ebenfalls eine Identität der beiden Anhydride ablehnen zu müssen. Auch die durch Destillation der Säuren dargestellten Anhydride bildeten nach der Verseifung als Hauptprodukt die α-Säure.

Eine Erklärung für dieses Verhalten der Anhydride gibt Anschütz nicht an, er sagt nur, daß das Mengenverhältnis, in dem die beiden Anhydride nebeneinander auftreten außer von dem Ausgangsmaterial, besonders von der Temperatur, also der Darstellungsmethode beeinflußt wird.

In den vorliegenden Versuchen wurde das β-Anhydrid aus der entsprechenden Säure nach dem Verfahren von Tillmanns bereitet, weil auf diese Weise eine quantitative Umsetzung stattfand. Trotzdem führte im Gegensatz zu diesem, aber in Übereinstimmung mit Anschütz die Verseifung mit Wasser oder alkoholischer Kalilauge überwiegend zur α-Säure, und es liegt die Möglichkeit nahe, daß beide Verseifungsmittel — analog der Umwandlung der β-Säure in die α-Modifikation — mit Barytwasser umlagernd wirken; denn mit der Länge des Erhitzens nahm auch die Ausbeute an α-Säure zu. Die Nitrile zeigen ja dieselbe leichte Umsetzungsfähigkeit in einander.

Der geringe Prozentgehalt von β-Säure bei der Verseifung von α-Anhydrid hat wahrscheinlich seinen Grund darin, daß die bei der Reaktion mit Acetylchlorid entstehende Salzsäure eine Umlagerung der β-Säure hervorruft. Anschütz hatte die als Verunreinigung im Acetylchlorid enthaltene Salzsäure mit Natriumdraht entfernt, ohne jedoch das Endergebnis, nämlich die Entstehung von β-Säure bei der Verseifung des α-Anhydrids, zu ändern.

Um bei der Darstellung des β-Anhydrids das Erhitzen im geschlossenen Rohr zu ersparen, wurde noch ein Versuch mit Thionylchlorid vorgenommen. Durch etwa 16stündiges Erhitzen des Gemisches am Rückflußkühler war schließlich der Schmelzpunkt des aus Thionylchlorid gebildeten Körpers auf 135° herabgesunken, und die Analyse deutete auf das Anhydrid hin. Eine praktische Bedeutung dürfte dieser Weg nicht haben; er zeigt

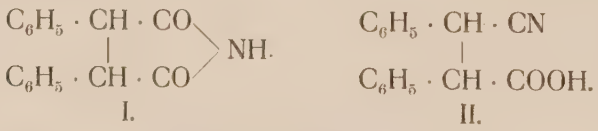
nur, daß die Neigung zur Bildung des Anhydrids größer ist, als die zu der des Chlorids, wie ja auch bei einer zweibasischen Säure zu erwarten war.

Bei der Umsetzung mit Ammoniak liefert das Anhydrid ausschließlich ein Imid. Ein solches ist bisher noch nicht genau festgestellt gewesen.

So erhält zwar Knoevenagel[1]) bei der Verseifung von β-Diphenylbernsteinsäurenitril und wenig Wasser bei 160° einen alkalilöslichen Körper, der, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 200° hatte.

Bei diesem ließ er aber die Frage offen, ob ein Säureimid oder eine Nitrilsäure vorliege.

Zu einem gleichen Ergebnis gelangt derselbe Verfasser[2]) bei der Einwirkung von Cyankalium auf α-Phenylzimmtsäurenitril. Das aus der Mutterlauge durch Fällung mit Alkali gewonnene Produkt war in Alkalien und Säuren löslich und hatte aus Eisessig umkristallisiert, den Sp. 196°—198°. Die Analyse ließ auch hier auf zwei Möglichkeiten schließen, die in Formeln ausgedrückt lauten:



I. II.

Letztere Angabe Knoevenagels ist auch in Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen übergegangen. Dort ist aber der Formel II, wenn auch mit Fragezeichen den Vorzug gegeben.

Zur Lösung dieser Frage wurde nun ein Weg eingeschlagen, bei dem das Vorkommen eines Cyankomplexes ausgeschlossen ist. Bei der Einwirkung von aus β-Säure hergestelltem Anhydrid auf mit Ammoniakgas gesättigten abs. Alkohol im Einschlußrohr entstand ausschließlich ein stickstoffhaltiger, alkalilöslicher Körper, der nach der Umkristallisation aus Alkohol den Sp. 198°—200° zeigte. Nachdem die Analyse ein mit dem Imid übereinstimmenden Stickstoffgehalt ergeben hatte, zog ich den Knoevenagel'schen

[1]) B. **25**, 297.
[2]) B. **37**, 4067.

Körper zum Vergleich heran. Die Schmelzpunkte stimmten überein, und ein Gemenge der beiden Produkte ergab keine Depression im Schmelzpunkt. Damit dürfte ihre Übereinstimmung festgelegt sein.

Die Verseifungsprodukte lassen aber auch hier wie beim Anhydrid 2 Isomere möglich erscheinen; denn Knoevenagel erhält aus seinem Imid mit alkoholischer Kalilauge die β-Säure, während aus dem auf direktem Wege entstandenen sowohl mit Wasser als auch mit alkoholischem Alkali die α-Säure gewonnen wurde, was darin seine Erklärung findet, daß erstens von einem Gemisch der beiden isomeren Anhydride mit überwiegender α-Form ausgegangen war und das Ammoniak bei einer Temperatur von 150° sicherlich umlagernd gewirkt hatte. Nach diesen Erwägungen wäre also der neue Körper als das α-Imid der Diphenylbernsteinsäure anzusprechen.

Wie mit dem Diphenylbernsteinsäurechlorid führte ich auch mit dem Anhydrid eine Friedel-Kraft'sche Synthese aus und erhielt ausschließlich eine Keto-Säure von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot COOH \end{array}$$

also eine β-Benzoyl α, β-diphenylpropionsäure.

Zum Vergleich mit dieser stellte ich die einzige bekannte Säure von derselben Zusammensetzung, die α, α-Diphenyl-β-Benzoylpropionsäure

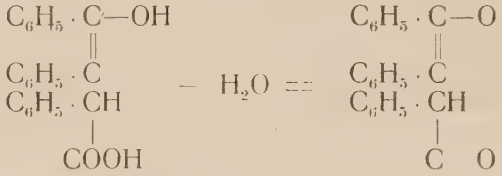
$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \\ \quad C_6H_5 \diagdown\ \ | \\ \quad\quad\quad\ \ \diagdown C \cdot COOH \\ \quad C_6H_5 \diagup \end{array}$$

nach Japp[1]) und Klingemann durch Erhitzen von Dibenzoylstyrol auf 310° im Diphenylamindampf und darauf folgende Verseifung des entstandenen Triphenylkrotolaktons dar. Schon die Schmelzpunkte differierten beträchtlich voneinander. Erstere schmilzt bei 205°—208°, letztere bei 182°—183°, und entsprechend

[1]) Sec. **57**, 680.

tief war auch die Schmelzpunktdepression eines Gemisches beider Säuren.

Die γ-Natur der gefundenen Säure war durch die leichte Laktonbildung mit wasserentziehenden Mitteln, wie konzentrierte Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid zu erkennen:

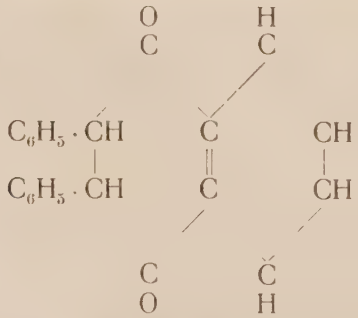


α, β, γ-Triphenyl-γ-oxykrotonsäure (Enolform der Ketosäure) = α, β, γ-Triphenylkrotolakton.

Hierbei wurde auch eine schöne Violettfärbung beobachtet.

Neben der Annahme einer Laktonbildung war die Möglichkeit der Bildung eines Naphtochinonderivates bei dieser Reaktion nicht von der Hand zu weisen. So erhielt auch Thiele[1]) in ähnlicher Weise aus o-Benzoylbenzoesäure und konzentrierter Schwefelsäure nach Wasserzusatz hellgelbes Antrachinon.

Die prozentische Zusammensetzung eines derartigen Produktes würde ebenfalls mit des Laktons übereinstimmen:

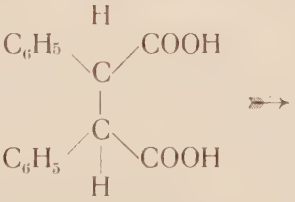


Die relativ leichte Verseifbarkeit des durch Wasserentziehung aus der Säure erhaltenen Körpers spricht aber gegen das Vorliegen eines Naphtochinonderivates, so daß der Substanz die Laktonformel zuerteilt werden muß.

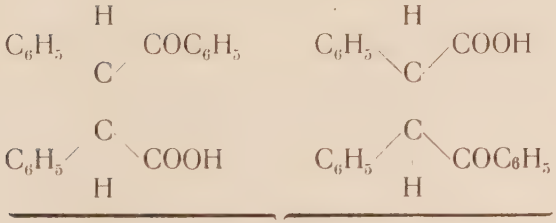
[1]) An. **306**, 175.

Erwähnt mag noch werden, daß die bei der Synthese des Aluminiumchlorids mit Diphenylbernsteinsäurechlorid als Nebenprodukt gewonnene Säure mit dieser Benzoyldiphenylpropionsäure dem Schmelzpunkt und der Reaktion mit Schwefelsäure nach identisch ist.

Trotz ihrer beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome wird die Ebene des polarisierten Lichtes nicht gedreht, wie zu erwarten war; denn selbst wenn sich das Anhydrid von der β-Säure ableiten würde — vermutlich liegt aber eine Razemform vor — so ist trotzdem die Symmetrie der Mesodiphenylbernsteinsäure durch den Übergang der einen Carbonylgruppe in die Benzoylgruppe verschwunden.



Mesodiphenylbernsteinsäure.

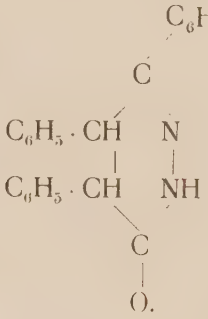


β-Benzoyl α, β-diphenylpropionsäure.

Diese Säure habe ich dann ferner noch durch die Darstellung ihres Natriumsalzes und Aethylesters näher charakterisiert.

Auch einen Nachweis ihrer Ketogruppe versuchte ich zu führen. Dieselbe Trägheit, wie beim Bidesyl, war gegenüber Phenylhydrazin zu konstatieren, und ein stickstoffhaltiger Körper konnte nicht erhalten werden. Bloßes Erhitzen der Säure mit Eisessig und Hydrazinhydrat ergab ebenfalls nur unverändertes Ausgangsmaterial.

Erst bei einer Temperatur von 120°—150° mit verdünntem Alkohol und Hydrazinhydrat im Einschlußrohr entstand ein Körper, der in Natriumkarbonat unlöslich war und Stickstoff enthielt. Die Analyse weist auf folgende Form hin:



Es liegt also das Hydrazid der β-Benzoyl α, β-diphenylpropionsäure vor.

B. Praktischer Teil.

α-β-Diphenylbernsteinsäurenitril.

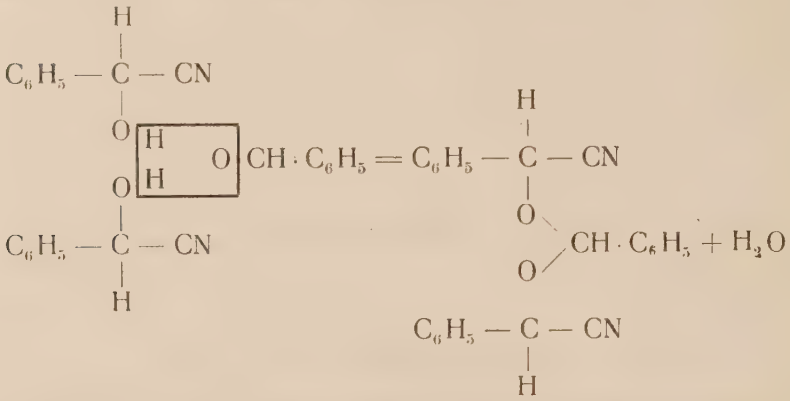
Zu den folgenden Versuchen stellte ich zunächst Diphenylbernsteinsäurenitril nach Knoevenagel[1]) dar. Ein Gemisch von 46 g Benzaldehydcyanhydrin, 40 g Benzylcyanid mit 200 ccm 94,6 % Alkohol und einer Lösung von 24 g Cyankalium in 50 ccm Wasser wurde etwa 6 Stunden am Rückflußkühler stark erhitzt. Dabei eintretendes lästiges Stoßen ließ sich durch Siedesteine herabmindern. Das sich schon in der Hitze zum Teil abscheidende Nitril wurde durch Auswaschen mit Alkohol enthaltendem Wasser fast farblos. Ausbeute 24—26 g.

Anmerkung: Benzaldehydcyanhydrin verfertigte ich nach den Angaben des D.R.P. 85320, Kl. 12 aus Benzaldehyd, Natriumbisulfit und Cyankalium. Dabei beobachtete ich die Bildung eines Nebenproduktes.

Beim Stehenlassen des gebildeten Nitrils mit den Mutterlaugen über Nacht war aus dem Öl ein gummiartiger brauner Klumpen entstanden. Eine Untersuchung desselben war zunächst nicht beabsichtigt. M. Savelberg[2]) hatte sich mit diesem Körper inzwischen näher beschäftigt und bezeichnet ihn als Benzal-Benzaldehydcyanhydrin-Acetal. Die Reaktion soll nach ihrer Angabe so vor sich gehen, daß sich an 2 Mol. Benzaldehyd Blau-

[1]) B. **25**, 293.
[2]) J. pr. 1916, Nr. 6, 7 und 8.

säure anlagert und dieses Produkt wieder mit einem Mol. Benzaldehyd unter Wasseraustritt reagiert:



Um neben dem Diphenylbernsteinsäurenitril das nebenher entstehende Diphenylbernsteinsäureimid zu gewinnen, ließ ich weiter nach den Angaben Knoevenagels[1]) auf α-Phenylzimmtsäurenitril eine wäßrige Lösung von Cyankalium einwirken. Da Knoevenagel keine näheren Versuchsbedingungen angibt, wurde nach Lapworth[2]) 1 Mol. α-Phenylzimmtsäurenitril, in verdünntem Alkohol gelöst, mit 3 Mol. Cyankalium in wäßriger Lösung auf dem Wasserbad 20 Minuten erhitzt, wobei ich nur von der Vorschrift von Lapworth insoweit abwich, als jener Forscher ohne Wasserzusatz arbeitet. Die Ausbeute an Diphenylbernsteinsäurenitril betrug 2 g bei 5 g Ausgangsmaterial.

β-Diphenylbernsteinsäure.

Zur Herstellung der β-Diphenylbernsteinsäure war eine Trennung des aus diesen Versuchen erhaltenen Gemenges von α + β-Nitril nicht erforderlich, sondern es genügte, das Rohprodukt mit konzentrierter Salzsäure 2 Stunden auf 180° und 3 Stunden auf 200° im geschlossenen Rohr zu erhitzen, um ausschließlich die β-Säure zu erhalten.

Auch ohne Einschlußrohr gelang es mir, die gewünschte Säure darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 3 g Nitril (α + β) mit 30 g Schwefelsäure (1 : 1 Vol.) etwa 3½ Stunden am Rück-

[1]) B. **37**, 4067.

[2]) Journ. of the Chem. Soc. **83**, 1003.

flußkühler erhitzt. Von der Schwefelsäure war nach dem Verdünnen mit Wasser nichts Merkliches gelöst worden. Die größte Menge des ungelösten Niederschlages löste sich bis auf einen geringen Rückstand in konzentrierter Ammoniaklösung. Von diesem wurde die Lösung durch Absaugen befreit, und die Säure aus ihr mit konzentrierter Salzsäure gefällt. Nach dem Auswaschen des Ammoniumsulfats mit warmen Wasser verlief ein qualitativer Stickstoffnachweis negativ. Auch durch eine regelrechte Verbrennung nach der Dumas'schen Methode erwies sich der Körper stickstofffrei.

Der stickstoffhaltige Rückstand, in der gleichen Weise nochmals mit Schwefelsäure behandelt, löste sich ebenfalls in konzentriertem Ammoniak. Die Möglichkeit der verseifenden Wirkung des Ammoniaks war bei diesem Versuch noch in Betracht zu ziehen. Mehrstündiges Erhitzen des Nitrils mit Ammoniak am Rückflußkühler blieb aber ohne Einfluß auf dasselbe; denn aus dem Filtrate von unverändertem Nitril fiel auf Salzsäurezusatz keine Diphenylbernsteinsäure aus.

Aus abs. Alkohol umkristallisiert, hatte die Säure den Schmelzpunkt der β-Diphenylbernsteinsäure 229°. Auch das Ergebnis der Titration stimmte damit überein:

Angew. Substanz: 0,1532 g.
Verbraucht: F. 0,1274. 9 ccm $Ba(OH)_2$ = 1,1466.
Erhalten: Aequ. Gew. 133.
Berechnet: Aequ. Gew. 136 nach der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot COOH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot COOH. \end{array}$$

Da die Literaturangaben bezüglich des Schmelzpunktes der β-Säure von einander abweichen, habe ich die Säure noch auf anderem Wege dargestellt. So bereitete ich das reine β-Nitril durch mehrstündiges Erhitzen von (α - β) Nitril mit Eisessig nach Knoevenagel[1]) und behandelte dieses in der gleichen Weise mit Schwefelsäure. Das Verseifungsprodukt stimmte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus abs. Alkohol im Schmelzpunkt mit dem der β-Säure überein.

[1]) B. **25**, 293.

Zum weiteren Vergleich stellte ich den Aethylester der aus α + β-Nitril gewonnenen Säure durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad mit abs. Alkohol und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure dar. Nach dem Erkalten bildeten sich feine nadelförmige Kristalle, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Sodalösung und nach zweimaliger Umkristallisation aus abs. Alkohol den Sp. 136° ergaben. Dieser Ester stimmte mit dem nach Reimer[1]) hergestellten Diäthylester der β-Säure im Schmelzpunkt überein; auch ein Gemisch der beiden zeigte keine Abweichung im Schmelzpunkt.

C und H-Bestimmung.
Angew. Substanz: 0,1928 g.
Gef. 0,5238 CO_2 und 0,1166 H_2O;
73,99 % C 6,77 % H;
Berechnet: 73,6 % C 6,75 % H
nach der Formel: $C_6H_5 \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$
$C_6H_5 \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$.

Darstellung des β-Diphenylbernsteinsäurechlorids.

$C_6H_5 \cdot CH \cdot COCl$
$C_6H_5 \cdot CH \cdot COCl$.

18 g β-Säure wurden mit 23 g gepulvertem Phosphorpentachlorid gut untermischt und auf stark siedenden Wasserbad unter Feuchtigkeitsabschluß erhitzt. Etwa nach 1½ Stunden zeigte sich die Beendigung der Reaktion in dem Nachlassen der Chlorwasserstoffentwicklung und der Bildung einer sirupartigen Flüssigkeit. Das sich dabei bildende Phosphoroxychlorid wurde im Vakuum auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rest davon mit Petroläther ausgezogen. Die nunmehr kristallinisch erstarrte Masse war in Benzol leicht löslich und ließ sich mit Petroläther unter Bildung glänzender stäbchenförmiger Kristalle mit einer Ausbeute von 15 g wieder ausfällen. Der Schmelzpunkt war 188°—189°. Nach dem Glühen der Substanz mit Natrium zeigte

[1]) B. 14, 1802.

sich qualitativ ein deutlicher Chlorgehalt. Die quantitative Chlorbestimmung mit Natriumhydroxyd und Alkohol ergab folgende Resultate:

	I.	II.
Angew. Substanz:	0,2492 g	32,680 mgr
Gefunden:	0,2368 g AgCl	31,010 „ AgCl
„	23,51 % Cl	23,47 % Cl

Theorie: 23,18 % Cl.

C und H-Bestimmung:

	I.	II.
Angew. Substanz:	0,1225 g	0,1572 g
Gefunden:	0,2777 g CO_2	0,3558 g CO_2
„	0,0496 g H_2O	0,0628 g H_2O
	61,83 % C — 4,53 % H	61,73 % C — 4,47 % H

Theorie: 62,53 % C — 3,94 % H.

Berechnet: für $C_{16}H_{12}O_2Cl_2$.

Um das Chlorid als solches und als Derivat der β-Säure näher zu charakterisieren, wurde noch der Diäthylester durch Erhitzen von 0,5 g Chlorid mit 5 g abs. Alkohol auf dem Wasserbad am Rückflußkühler in einer Zeitdauer von etwa 10 Stunden dargestellt. Das sich während des Erkaltens sofort abscheidende Rohprodukt hatte mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, den Sp. 136°, stimmte also wieder mit dem Reimer'schen Diäthylester der β-Diphenylbernsteinsäure überein.

Darstellung des β-Diphenylbernsteinsäureanilids.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5. \end{array}$$

Als weitere Identifikation des Chlorids und gleichzeitige Darstellungsweise eines neuen Derivats der β-Säure ist folgender Versuch anzusehen:

Zu 2 g Diphenylbernsteinsäurechlorid wurde zuerst tropfenweise Anilin hinzugegeben, wobei starke Erwärmung eintrat. Zur Vervollständigung der Reaktion waren etwa 3 g Anilin er-

forderlich. Der Auszug mit Sodalösung zeigte mit Salzsäure nur noch eine geringe Trübung. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial war der entstandene Körper in den meisten organischen Lösungsmitteln, selbst in Eisessig, abs. Alkohol und Benzol schwer löslich. Die nadelförmige Kristallisation aus Eisessig war bei 320° noch nicht geschmolzen, die aus abs. Alkohol schmolz bei 315°—317°. Der Mischschmelzpunkt ergab 308°.

C und H-Bestimmung:

	I.	II.
Angew. Substanz:	0,2101 g	20,440 mgr
Gefunden:	0,6131 g CO_2	59,815 mgr CO_2
„	0,1082 g H_2O	10,910 mgr H_2O
	79,58 % C — 5,76 % H	79,81 % C — 5,97 % H

Berechnet: 79,96 % C — 5,75 % H.

N-Bestimmung:

	I.	II.
Angew. Substanz:	0,2098 g	38,625 mgr
Gefunden:	v = 12,155 m	v = 2,5 ccm
	t = 14°	t = 22°
	b = 773 mm	b = 720 mm
	6,96 % N.	7,09 % N.

Theorie: 6,67 % N.

Berechnet: für $C_{28}H_{24}C_2N_2$.

Darstellung der Diphenylsuccinamidsäure.

$$C_6H_5 \cdot CH \cdot CONH_2$$
$$|$$
$$C_6H_5 \cdot CH \cdot COOH.$$

Gegenüber Ammoniakgas zeigte sich das Chlorid bedeutend reaktionsträger als gegen Anilin. Zunächst wurden 3 g Chlorid in benzolischer Lösung in der Kälte mit durch Natronkalk getrocknetem Ammoniakgas übersättigt. Es bildete sich ein voluminöser Niederschlag, der schwer abzusaugen und zu filtrieren war. Nach der Umkristallisation aus Benzol hatte dieser denselben Schmelzpunkt, wie das Ausgangsmaterial, war also unverändert. Daraufhin wurde das Chlorid unter denselben Be-

dingungen bei einer Temperatur von 50°—70° behandelt. Das sich im Laufe von etwa 2 Stunden abscheidende Produkt enthielt einen in Wasser löslichen Teil, der sich mit Salzsäure ausfällen ließ. Die Hauptmenge löste sich dann in mit Ammoniak versetztem Wasser. Der Rest, 0,5 g, war unverändertes Chlorid, gekennzeichnet durch die Grünfärbung mit der Kupferoxydperle.

Die Säure selbst und die aus dem Ammoniumsalz erhaltene, erwiesen sich als im Schmelzpunkt übereinstimmend. Zuerst sintert der Körper zusammen, um bei 209° zu schmelzen. Die Titration derselben ergab 264.

Angew. Substanz: 0,2350 g.
Gebraucht: 7 × 0,1274 $Ba(OH)_2$.
Theorie: 269.
Berechnet: für $C_{16}H_{15}O_3N$.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz: 0,0638 g	0,1233 g
v = 2,9 ccm	v = 5,3 ccm
t = 18°	t = 17,5°
b = 762	b = 762
5,35 %	5,07 %

Berechnet: 5,08 % N für $C_{16}H_{15}O_3N$.

Eine neue Bildungsweise des Bidesyls.

$$C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$$

Das Diphenylbernsteinsäurechlorid benutzte ich schließlich noch zu einer Friedel-Kraft'schen Synthese. Zunächst wandte ich Mengenverhältnisse an, wie sie Graebe und Ullmann[1]) bei der Darstellung des O-Benzoylbenzoesäure gebrauchten, indem diese 50 g Phtalsäureanhydrid, in 250 ccm Benzol gelöst, auf 70 g Chloraluminium einwirken ließen. Unter diesen Umständen erhielt ich aus dem Reaktionsprodukt einen in Soda löslichen Körper, der sich mit Salzsäure fällen ließ, sich aber bei der Aufnahme mit Äther wieder als Harz abschied. Der in Natrium-

[1]) An. **291**, 9.

karbonat unlösliche Teil hatte Geruch nach Dill und ging erst durch Erhitzen mit Kalilauge zum Teil in Lösung.

Bei einem anderen Mengenverhältnis erzielte ich bessere Resultate. 2 g Chlorid, in 30 g Benzol gelöst, wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 25 g Aluminiumchlorid versetzt, wobei sich die Lösung braun verfärbte und mäßige Chlorwasserstoffentwicklung eintrat.

Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Gemisch etwa 1½ Stunden auf dem Wasserbad von 60°—70° erwärmt. Nachdem ich dann in der üblichen Weise das Aluminiumchlorid mit Eis, konzentrierter Salzsäure und Wasser beseitigt und das überschüssige Benzol durch Wasserdampf vertrieben hatte, schied sich ein braungefärbter, harziger Körper ab. Mit Äther ließ sich der größte Teil der Verunreinigungen aufnehmen und mit diesen ein alkalilösliches Produkt. Nach mehreren Versuchen wurde dieser als Säure erkannt, die bei einer anderen Synthese ausschließlich entsteht und dort daher näher beschrieben werden soll. Das Hauptprodukt der Reaktion war ein in kaltem Benzol unlöslicher Körper, der sich gleich nach dem Behandeln mit konzentrierter Salzsäure abgeschieden hatte. In Sodalösung und Kalilauge war dieser unlöslich, ebenso in verdünntem Alkohol und erst nach längerem Erhitzen mit abs. Alkohol löste er sich teilweise. In Anilin und Eisessig war die Substanz leicht löslich, etwas schwerer in Benzol. Aus letzterem Lösungsmittel umkristallisiert, hatte er den Sp. 252°—253°. Die Ausbeute an reinem Material betrug 0,5 g C und H-Bestimmung.

Angew. Substanz:	0,1743 g
Gefunden:	0,0434 g CO_2 — 0,0967 g H_2O
	85,03 % C — 6,2 % H
Theorie:	84,88 % C — 6,14 % H

Berechnet: C_{28} H_{22} O_2.

Dieser Körper ist dem Schmelzpunkt, der Verbrennung und der Gelbfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure nach übereinstimmend mit dem Hydroxylepiden Zinius[1]) und dem Bidesyl Knoevenagels.[2])

[1]) I. 1875, 409.
[2]) B. 21, 1351.

Versuche zur Kennzeichnung des Bidesyls als Diketon.

1. Mit Hydroxylamin.

Das Keton ist in verdünntem Alkohol fast unlöslich. Trotzdem wurde die alkoholische Suspension mit einem Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin und alkalischer Kalilauge etwa 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Stickstoff ließ sich danach in dem wiedergewonnenen Körper nicht nachweisen.

Ebenso ergebnislos war das Erhitzen des in Eisessig gelösten Körpers mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat, (3 Versuche, durch Zeitdauer unterschieden, bis zum 16stündigen Erhitzen). Diese negativen Resultate stimmen mit den Erfahrungen Knoevenagels[1]) überein, dem eine Oximinierung des Bidesyls ebenfalls nicht gelungen war.

2. Mit Phenylhydrazin.

Auch mit Eisessig und Phenylhydrazin glückte es nicht, die Diketonnatur des Körpers nachzuweisen, eine Tatsache, die schon in den Arbeiten von Smith[2]) darüber ihre Bestätigung findet.

3. Mit Hydrazinhydrat.

Infolge der Reaktionsträgheit des Bidesyls versuchte ich durch Erhitzen im Einschlußrohr ein besseres Ergebnis zu erreichen und ließ zu diesem Zweck 1,25 g Bidesyl mit 20 ccm abs. Alkohol auf 1 g Hydrazinhydrat bei einer Temperatur von 120° 3 Stunden hindurch einwirken.

Die Hauptmenge blieb ungelöst und enthielt keinen Stickstoff. Aus der alkoholischen Lösung aber ließ sich mit Wasser ein Körper ausfällen, der zum Unterschied von Bidesyl in verdünntem Alkohol leicht löslich und stickstoffhaltig war.

Nunmehr setzte ich den Versuch so fort, daß ich das Keton 6 Stunden auf 150° unter denselben Mengenverhältnissen Alkohol und Hydrazinhydrat erhitzte mit dem Erfolg, daß sich der größte Teil der Substanz gelöst hatte. Mit Wasser ließen sich amorphe

[1]) B. **21**, 1356.
[2]) An. **289**, 327.

gelbe Flocken ausfällen, die mit Natrium die Stickstoffreaktion ergaben und in verdünntem Alkohol wohl leicht löslich waren, ohne sich jedoch daraus wieder kristallinisch abzuscheiden. Die Fällung mit Wasser mußte ich daher noch einmal vornehmen und erhielt nach Aufnahme des Niederschlages mit Äther durch Verdunsten des Lösungsmittels ein kristallinisches Produkt. Die noch bestehende Gelbfärbung verschwand zum Teil durch Absaugen über Benzol. Bei dem Versuch, den amorphen Niederschlag sofort auf diesem Wege zu reinigen, versickerte die Substanz gänzlich im Ton. Aus Benzol als Lösungsmittel kristallisierte der Körper in prismatischen Plättchen immer noch mit einer leichten Gelbfärbung; die Hauptmenge blieb jedoch gelöst und konnte erst durch vollständiges Verdunstenlassen des Lösungsmittels gewonnen werden, wodurch sich natürlich die Verunreinigungen nicht entfernen ließen. Da infolge des Krieges Petroläther zum Ausfällen der Substanz völlig fehlte, ein Umstand, der sich schon bei der Reindarstellung der Ausgangsmaterialien des Chlorids und Bidesyls sehr störend bemerkbar machte, mußte von einer Analyse abgesehen werden.

Darstellung des Diphenylbernsteinsäureanhydrids aus der β-Säure.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \\ | \qquad\quad \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \end{matrix} \!\!> O.$$

Um aus dem Anhydrid der β-Säure ebenfalls einige Derivate derselben herstellen zu können, prüfte ich zunächst die in der Literatur zur Bildung des Anhydrids bekannten Verfahren. Nach der Darstellungsweise von Anschütz,[1]) der die β-Säure im geschlossenen Rohr mit dem dreifachen ihres Gewichtes an Acetylchlorid so lange im kochenden Wasserbad erhitzte, bis sich beim Erkalten nichts mehr abschied, waren die Ausbeuten an Diphenylbernsteinsäureanhydrid bei Anwendung von rohem Ausgangsmaterial unbefriedigend und die Herstellung selbst sehr zeitraubend.

[1]) An. **259**, 76.

Bei einer Temperatursteigerung auf 120°, wie sie Tillmanns[1]) angibt, vollzog sich leicht eine quantitative Umsetzung der Säure in ihr Anhydrid.

Auch den Einfluß von Thionylchlorid auf die β-Säure unterzog ich einer Prüfung. Diese reagierte zunächst mit Thionylchlorid sehr lebhaft unter Entwicklung von Strömen von Salzsäure. Nachdem die Hauptreaktion durch Erhitzen der β-Säure mit der sechsfachen Menge Thionylchlorid auf dem Wasserbad am Rückflußkühler beendet war und die Substanz sich gelöst hatte, wurde die Flüssigkeit im Einschlußrohr auf 120° 3 Stunden hindurch erwärmt. Das Ergebnis war aber nur ein trotz oftmaliger Umkristallisation aus Benzol nicht einheitlich schmelzendes gelb gefärbtes Produkt. Da Schwefel- und Chlorgehalt sich in diesem nicht nachweisen ließen, lag wohl nur ein Gemenge von Diphenylbernsteinsäure und ihrem Anhydrid mit Verunreinigungen aus dem Thionylchlorid vor.

Wurde nämlich die β-Säure nur am Rückflußkühler auf dem Wasserbade mit Thionylchlorid erhitzt, dann ließ sich ihr Schmelzpunkt von 229° nach wiederholten Versuchen mit derselben Substanz bis auf 139° herabdrücken, und die Analyse ergab ein auf ihr Anhydrid hinweisendes Resultat.

C und H-Bestimmung:

Angew. Substanz: 20,420 mgr

Gefunden: 56,615 mgr CO_2 — 9,190 mgr H_2O

75,9 % C — 5,17 % H

Berechnet: 76,16 % C — 4,8 % H

für $C_{16}H_{12}O_3$.

Da aber der Schmelzpunkt des Anhydrids 111°—112° beträgt, dürfte dieses Verfahren zur Herstellung eines reinen Produktes ungeeignet sein. Weitere Untersuchungen darüber mußten schon deswegen abgebrochen werden, weil Thionylchlorid infolge des Krieges nicht mehr zu erhalten war.

[1]) An. **258**. 90.

Darstellung eines Diphenylbernsteinsäureimids.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \\ | \qquad\quad >NH. \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \end{matrix}$$

Nachdem die Behandlung des Chlorids mit Ammoniak bei Wasserbadtemperatur nur zu dem Monamid geführt hatte, wurden 5 g von dem nach dem Tillmann'schen Verfahren hergestellten Anhydrid im geschlossenen Rohr mit 50 ccm abs. Alkohol, der mit Ammoniakgas gesättigt war, bei 150° 3 Stunden hindurch erhitzt. Nach dem Erkalten bildete sich ein kristallinischer Niederschlag. Dieser löste sich leicht in verdünnter Natronlauge und war stickstoffhaltig. Aus der Mutterlauge gewann ich nach Abdestillation des überschüssigen Alkohols eine gelblich gefärbte klebrige Masse, die beim Verreiben mit Äther kristallinisch erstarrte. Auf Ton über Äther abgesaugt, verschwand zum größten Teil die Färbung.

Dieser Körper löste sich dann unter Ammoniakentwicklung und Geruch nach Isonitril etwas schwerer, als der zuerst gewonnene, in verdünnter Natronlauge. Nach der Fällung mit Salzsäure zeigten sich beide Reaktionsprodukte identisch, so daß sich in letzterem Falle nur das entsprechende Ammoniumsalz gebildet hatte. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert hatten sie den Sp. 198°—200°. In Alkohol, Benzol und Chloroform war der Körper leicht löslich. Beim Erhitzen der Substanz zwischen zwei durch Filtrierpapier getrennten, aufeinander passenden Uhrgläsern entstand ein gelblich gefärbtes Destillationsprodukt, das ebenfalls noch stickstoffhaltig und in Alkali löslich war. Daneben zeigten sich einige wenige nadelförmige Kristalle. Ein Reinigungsversuch des Körpers durch Sublimation führte also nicht zum Ziele.

C und H-Bestimmung.

	I.	II.
Angew. Substanz:	42,00 mgr	0,1712 g
Gefunden:	116,8 mgr CO_2	0,469 g CO_2
	19,7 mgr H_2O	0,0824 g H_2O
	75,84 % C — 5,24 % H	75,96 % C — 5,38 % H

Theorie: 76,49 % C — 5,18 % H.

Berechnet: für $C_{16}H_{13}O_2N$.

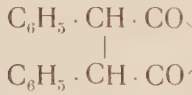
Stickstoffbestimmung:

	I.	II.
Angew. Substanz:	0,1974 g	0,1841 g
Gefunden:	v = 9,2 ccm	v = 9,1 ccm
„	t = 22°	t = 15°
„	p = 756 mm	p = 758 mm
„	5,36 % N	5,84 % N.

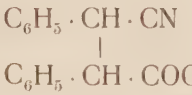
Theorie: 5,57 % N.

Knoevenagel[1]) hat bei der Einwirkung von Cyankalium auf α-Phenylzimmtsäurenitril aus den Mutterlaugen des Reaktionsproduktes einen alkalilöslichen Körper vom Sp. 196°—198° isoliert, bei dem er es offen ließ, ob er das Säureimid der Diphenylbernsteinsäure (I.) oder eine Nitrilsäure (II.) wäre.

I.



II.



Zur Lösung dieser Frage stellte ich aus 5 g α-Phenylzimmtsäurenitril und 15 g Cyankalium in wäßriger Lösung durch Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbad (α-β) Diphenylbernsteinsäurenitril dar und gewann durch Fällen mit Salzsäure aus der Mutterlauge ebenfalls einen stickstoffhaltigen, in Alkalien löslichen Körper, dessen Kristallisation aus verdünntem Alkohol den Sp. 198° hatte. Ein Gemisch dieser Substanz mit dem aus Anhydrid und Ammoniakgas gewonnenen Produkte zeigte keine Depression im Schmelzpunkt, so daß also auch der Knoevenagel'sche Körper als ein Imid der Diphenylbernsteinsäure anzusehen ist.

Die Verseifung des Imids.

Schon durch mehrstündiges Kochen mit Wasser ging unter Ammoniakentwicklung ein Teil des Imids in Lösung. Aus dieser kristallisierte dem Schmelzpunkt von 183° nach die α-Diphenylbernsteinsäure. Der Rest erwies sich als das Ammoniumsalz der α-Säure, da dieses in Übereinstimmung mit den meisten übrigen Salzen derselben Säure in Wasser schwer löslich war

[1]) B. 37, 4065.

und das Fällungsprodukt mit Salzsäure ebenfalls die α-Säure ergab. Mit alkoholischer Kalilauge fand die Verseifung in demselben Sinne noch leichter statt.

Derivate des Diphenylbernsteinsäureimids.

5,2610 g Imid löste ich in 25,47 ccm titrierter Natronlauge und fällte mit 3,247 g Silbernitrat enthaltender Lösung das entsprechende Salz. Den Niederschlag mußte ich einige Tage in der Dunkelheit stehen lassen, bis er sich vollständig abgesetzt hatte. Bei einem Versuche, durch Erhitzen auf dem Wasserbad das Silbersalz zum Zusammenballen zu bringen, zersetzte sich dieses. Die Silberbestimmung ergab folgendes Resultat:

Angew. Substanz: 0,1821 g Ag — 30,35 % Ag
Berechnet: 30,14 % Ag
nach der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \end{array} \Big> NAg.$$

Versuche, die Alkalisalze des Imids darzustellen, waren erfolglos. So versetzte ich 5 g Imid mit einer Lösung von 1,5 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Wasser, worauf sich schon in der Kälte die Hauptmenge löste; der Rest mußte wegen der leichten Verseifbarkeit des Imids vorsichtig erwärmt werden. Das Salz schied sich auch nach längerem Stehenlassen nicht kristallinisch ab. Beim Aussalzen mit konzentrierter Kalilauge fiel ein Produkt aus, das bei Zugabe von verdünntem Alkohol ölige Tropfen bildete.

Mit Natriumkarbonat war ebenfalls Löslichkeit des Imids vorhanden. Die sich beim Abfiltrieren noch in der Wärme bildende kristallinische Abscheidung war unverändertes Ausgangsmaterial.

Darstellung der β-Benzoyl α, β-diphenylpropionsäure.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot COOH. \end{array}$$

Eine Lösung von 3 g Anhydrid in 30 g Benzol versetzte ich mit 24 g Aluminiumchlorid, worauf eine ziemlich lebhafte

Reaktion eintrat. Das Gemisch wurde bis zum Nachlassen der Chlorwasserstoffentwicklung bei 70°—80° etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach der Zerstörung des Aluminiumchlorids und Vertreibung des Benzols durch Wasserdampf blieb ein braun gefärbter, organischer Rückstand zurück, der sich nahezu quantitativ in heißer Sodalösung löste. Die Säure mußte in der Hitze gefällt werden, da in der Kälte das Salz wieder ausfiel. Dabei machte sich die Abscheidung von braunen Flocken störend bemerkbar, die besonders bei starkem Erhitzen als Öl das Filtrat verunreinigten und sich auch beim Umkristallisieren nicht entfernen ließen. Kochen mit Tierkohle und Absaugen des Niederschlags über Benzol hatte wenig Erfolg zur Beseitigung dieses Übelstandes. Dem ließ sich nun abhelfen, wenn die Säure über ihr wasserlösliches Natriumsalz hergestellt wurde. Die Hauptmenge der Verunreinigungen blieb in der Sodalösung, während sich der größte Teil der Säure in Form ihres Salzes nach mehrstündigem Stehen abschied. Bei nochmaliger Umkristallisation des Natriumsalzes aus Wasser entstand ein reines Produkt. Die Säure selbst war leicht löslich in Benzol und verdünntem Alkohol, unlöslich in Petroläther. Die nadelförmige Kristallbildung aus verdünntem Alkohol hatte den Sp. 205°—208°.

Titration der Säure:

Angew. Substanz: 0,0988 g
Verbraucht: 2,4 — 0,1274 ccm $Ba(OH)_2$
Erhalten: 323 Mol.-Gew.
Berechnet: 330 für $C_{22}H_{18}O_3$.

C und H-Bestimmung der Säure:

	I.	II.
Angew. Substanz:	0,1634 g	0,2027 g
Gefunden:	0,4830 g CO_2	0,5635 g CO_2
	0,0840 g H_2O	0,1016 g H_2O
	80,06 % C — 5,75 % H	80,33 % C — 5,62 % H

Berechnet: 79,96 % C — 5,49 % H für $C_{22}H_{18}O_3$.

Dieselbe Säure erhielt ich einmal als Hauptprodukt bei der Aluminiumchloridsynthese mit Diphenylbernsteinsäurechlorid, während sie sich sonst nur als Nebenanteil gebildet hatte. Ihre

Übereinstimmung bestimmte ich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt, der keine Depression ergab.

Auch die bei der Synthese entstandenen Vereinigungen unterzog ich einer Untersuchung. Nach der Trocknung der im Filter zurückgebliebenen braunen Masse wurde diese im Soxhletapparat mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des ätherischen Auszugs blieb ein brauner Rückstand zurück, der allmählich zu einer harten glänzenden Kruste erstarrte, die nicht zur Kristallisation zu bringen war. Weitere Versuche machte ich daraufhin mit diesem Produkte nicht mehr.

Das Natriumsalz der β-Benzoyl α, β-diphenylpropionsäure.

Das schon oben beschriebene Natriumsalz der β-Benzoyl α, β-diphenylpropionsäure kristallisierte aus Wasser mit 7 Mol. H_2O. Lufttrocken wog die Substanz 2,1186 g; über Schwefelsäure getrocknet verminderte sich ihr Gewicht um 0,5540 g. Daraus ergab sich ein Prozentgehalt an Wasser von 26,15 %, während für $C_{22}H_{17}O_3Na + 7\,H_2O$ 26,37 % H_2O nach der Theorie berechnet wurden.

Die Natriumbestimmung hatte folgendes Resultat:

Angew. Substanz: 0,5964 g
Gefunden: 0,1215 g Na_2SO_4
„ 6,6 % Na
(durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure und Ammoniumkarbonat erhalten.)
Berechnet: 6,84 % Na für $C_{22}H_{17}O_3Na$.

Aethylester der β-Benzoyl α, β-diphenylpropionsäure.

0,46 g Säure löste ich in 10 g abs. Alkohol, versetzte die Lösung mit 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und erhitzte etwa 5 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad. Der nach dem Erkalten in feinen Nadeln auskristallisierende Körper hatte nach der Behandlung mit Natriumkarbonat und Wasser und nach der Umkristallisation aus abs. Alkohol den Sp. 146° 147°.

	I.	II.
Angew. Substanz:	20,905 mg	20,010 mg
Gefunden:	60,895 mg CO_2	58,225 mg CO_2
	11,696 mg H_2O	10,980 mg H_2O
	79,54 % C — 6,26 % H	79,36 % C — 6,14 % H.

Theorie: 80,41 % C — 6,19 % H.

Darstellung des α, β, γ-Triphenylkrotolaktons.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C == C \cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad > O. \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \end{array}$$

Um die γ-Natur der β-Benzoyl α, β-diphenylpropionsäure festzustellen, behandelte ich diese Säure mit wasserentziehenden Mitteln. Bei Anwendung von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf 1 g Säure trat bereits in der Kälte eine gelbe, allmählich violett werdende Färbung ein, die durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbad noch vertieft wurde. Der Körper ging dabei in Lösung, die auf Eis gegossen einen weißen voluminösen Niederschlag ausfallen ließ. Wenn dieser wiederum mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt wurde, trat die violette Färbung sofort ein. Bei längerem Erhitzen der Schwefelsäurelösung verfärbte sich diese braun; es trat eine Zersetzung der Substanz ein, so daß Wasser kein Fällungsprodukt mehr ergab. Den weißen Niederschlag schüttete ich mit Natriumkarbonat aus. Das Filtrat war leicht getrübt und bildete mit verdünnter Salzsäure einen Niederschlag. Die Hauptmenge blieb danach auch nach kurzem Erhitzen mit Sodalösung ungelöst. In Äther und Alkohol war der Körper in der Kälte bereits löslich, in Benzol erst in der Hitze. Aus verdünntem Alkohol entstanden schöne rhombische Kristalle vom Sp. 126°.

C und H-Bestimmung:

	I.	II.
Angew. Substanz:	141,43 mg	0,1838 g
Gefunden:	128,8 mg CO_2	0,5689 g CO_2
	20,4 mg H_2O	0,0901 g A_2O
	84,79 % C — 5,51 % H	84,42 % C — 5,48 % H

Theorie: 84,58 % C — 5,17 % H.

Berechnet: für $C_{22}A_{16}O_2$.

Verseifung des Laktons.

0,8 g Lakton erhitzte ich mit 15 ccm 25 prozentiger Natronlauge. Der Körper nahm eine gelbe Färbung an und schied sich danach als Öl ab. Daher wiederholte ich den Versuch mit alkoholischer Kalilauge. Nach etwa zweistündigem Erhitzen war das Lakton in Lösung gegangen. Nach Vertreibung des überschüssigen Alkohols durch Destillation hatte das Fällungsprodukt mit Salzsäure durch mehrmalige Umkristallisation aus verdünntem Alkohol den Sp. der Säure 205°—208°.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf β-Benzoyl α, β-diphenylpropionsäure.

Bei etwa ½ stündigem Erhitzen von 3 g Säure mit 6 g Essigsäurehydrid unter Feuchtigkeitsabschluß auf dem Wasserbad, schieden sich aus der Lösung nach dem Erkalten kleine glänzende Kristalle ab. Durch Vermischen der Mutterlauge mit Wasser entstand ein gelber Niederschlag, der nach Absaugen über Benzol farblos wurde. Der Sodaauszug enthielt zum größten Teil unverändertes Ausgangsmaterial. Bei der Wiederholung dieses Versuches erhitzte ich 4 g Säure mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. Beim Erkalten schied sich nichts mehr ab. Die Lösung goß ich nunmehr auf Eis im Schütteltrichter und nahm den dabei entstandenen Niederschlag mit Äther auf. Aus diesem mit wasserfreien Glaubersalz getrockneten Auszug bildeten sich rhombische Kristalle vom Sp. 125°- 126° in Übereinstimmung mit dem aus konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Triphenylkrotolakton. Ihr Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Eine Acetylierung war demnach nicht eingetreten. Essigsäureanhydrid übte denselben Einfluß auf die Laktonsäure aus, wie konzentrierter Schwefelsäure, nur mit dem Unterschied, daß das erstere wasserentziehende Mittel weniger energisch wirkte.

Bei einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure entstand neben dem Lakton ein höher

schmelzender Körper. Die Versuchsbedingungen waren folgende: 3 g Säure überschichtete ich mit Essigsäureanhydrid, erhitzte kurze Zeit auf dem Wasserbad und fügte 15 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu, wobei sofortige Lösung eintrat. Ein Überschuß von Schwefelsäure führte wieder zu der bekannten Violettfärbung. Die Lösung goß ich auf Eis, und durch gründliches Umschütteln bildete sich ein absaugbarer Niederschlag. Neben dem Lakton hatte sich ein Körper gebildet, der zum Unterschied von diesem in verdünntem Aethylalkohol, Amylalkohol, Amylacetat und Eisessig schwer löslich war, leichter in Benzol und sehr leicht in Chloroform. Aus den Lösungen von Amylalkohol und Amylacetat kristallisierte ich die Substanz um und wusch diese mit verdünntem Alkohol und Petroläther nach. Die Schmelzpunkte der Präparate verschiedener Darstellungen bez. Kristallisationen differierten stark. Das Kristallisationsprodukt aus Amylalkohol begann sich bei etwa 180° gelblich zu färben, fing bei 218° zu schmelzen an und war bei 233° geschmolzen. Der Körper aus Amylacetat verhielt sich ähnlich mit Temperaturdifferenzen von je 10° ungefähr nach oben. Einen schärferen Schmelzpunkt erhielt ich bei der Kristallisation aus Benzol. Diese Substanz zeigte bei 206° einen grünlichen Schimmer, der sich mit der Temperaturerhöhung vertiefte und schmolz dann bei 238°—240°. Ließ ich die in Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gelöste γ-Säure einige Tage unter Feuchtigkeitsabschluß stehen, dann bildeten sich große quadratische Kristalle. Aus der Mutterlauge konnte ich nur das Lakton gewinnen. Die Ausbeuten waren bei den einzelnen Versuchen sehr verschieden; meistens war das Lakton überwiegend.

C und H-Bestimmung:

	I.	II.
Angew. Substanz:	7,220 mg	0,1555 g
Gefunden:	22,915 mg CO_2	0,4814 g CO_2
„	3,57 mg H_2O	0,0746 g H_2O
	86,56 % C — 5,53 % H	86,4 % C — 5,37 % H.

für $C_{29}H_{22}O_2$ berechnen sich:

86,53 % C 5,51 % H (Mol.-Gew. 402,18).

Da die Möglichkeit bestand, daß das Lakton nur ein Zwischenprodukt der höherschmelzenden Substanz war, verfuhr ich mit diesem in derselben Weise, konnte aber nur das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge war das neue Produkt in Natriumkarbonat mit leichter Trübung löslich. Aus verdünntem Alkohol kristallisierte es mit unscharfen Schmelzpunkt — etwa 155° — und blieb grünlich gefärbt.

Versuch zur Darstellung des Chlorids der β-Benzoyl α, β-diphenylpropionsäure.

4 g Säure versetze ich allmählich mit 20 g Thionylchlorid, wobei eine sehr heftige Reaktion eintrat. Nach dem Nachlassen der Chlorwasserstoffentwicklung saugte ich das überschüssige Thionylchlorid ab und erhielt einen braunen Rückstand, der über Benzol fast farblos wurde. Mit der Kupferperle und Natrium ließ sich jedoch kein Chlorgehalt nachweisen. Trotz der scheinbar starken Einwirkung war keine Veränderung mit dem Körper eingetreten; denn er löste sich in Natriumkarbonat, und das Fällungsprodukt mit verdünnter Salzsäure, aus Alkohol umkristallisiert hatte den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials 205°—208°.

Beim zweiten Versuch löste ich 4 g Säure auf dem Wasserbade von 40°—50° in 50 g Thionylchlorid und erhitzte bis zur tiefvioletten Färbung etwa $1^1/_2$ Stunden. Nach dem Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids wurde der dickflüssige braune Rückstand auf Ton gestrichen und über gepulverten Kaliumhydroxyd abgesaugt. Etwa 3 g eines braunen, harten, glänzenden Körpers blieben zurück. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus verdünntem Alkohol erhielt ich den konstanten Schmelzpunkt von 172°—175°. Der Körper war leicht braun gefärbt und ebenfalls in Soda löslich, ohne sich im Schmelzpunkt zu ändern. Die Reaktionen auf Chlor verliefen wieder negativ. Wider Erwarten zeigte sich der Körper schwefelhaltig. Eine vollständige Untersuchung konnte wegen des Fehlens von Thionylchlorid nicht vorgenommen werden. Nur die Tatsache konnte konstatiert werden, daß sich aus der Säure mit Thionylchlorid keine chlorhaltige Substanz herstellen läßt.

Versuche zum Nachweis der Ketogruppe in der β-Benzoyl α, β-diphenylpropionsäure.

Zu der alkoholischen Lösung von 2 g Säure fügte ich 1 g frisch destilliertes Phenylhydrazin hinzu und erhitzte das Gemisch etwa eine Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem kristallinischen Brei, aus dem durch Auswaschen mit verdünnter Essigsäure eine gelbliche Masse resultierte, die über Alkohol abgesaugt, nach einigen Tagen die Färbung verlor. Stickstoff ließ sich aber in dem Körper nicht nachweisen. Er war leicht löslich in Natriumkarbonat und zeigte den Schmelzpunkt der unveränderten Säure. Auch längeres Erhitzen führte nicht zum Hydrazon, so daß sich hier dieselbe Erscheinung zeigte, wie bei dem ähnlich gebauten Bidesyl.

Mit Hydrazinhydrat kam ich zunächst ebenfalls zu einem negativen Resultat, als ich 3 g Säure in 20 ccm Eisessig löste und mit 1 g der Base eine Stunde am Steigrohr erhitzte. Sowohl der aus der Lösung kristallisierende Teil als auch der aus der Mutterlauge mit Wasser gefällte Rest zeigte sich bei der Probe mit Kalium stickstofffrei und hatte den Schmelzpunkt des ursprünglichen Ausgangsmaterials.

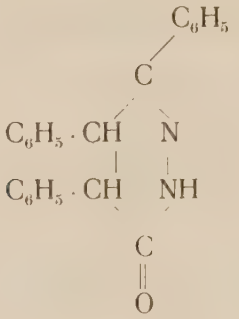
Wurden nun 2 g Säure mit 10 ccm verdünntem Alkohol und 0,5 g Hydrazinhydrat 1 Stunde auf 120° und weitere 2 Stunden auf 150° im geschlossenen Rohr erhitzt, dann ließ sich aus der Lösung mit verdünnter Essigsäure ein weißer sich zusammenballender Niederschlag ausfällen, dessen Natriumkarbonatauszug mit Salzsäure nur noch eine leichte Trübung ergab und der sich als stickstoffhaltig erwies.

Während das neue Produkt aus verdünntem Alkohol mit einer leichten Grünfärbung kristallisierte, verschwand diese bei Benutzung von Benzol als Lösungsmittel. Sp. 168°—170°.

C und H-Bestimmung:

	I.	II.
Angew. Substanz:	39,81 mg	0,1997 g
Gefunden:	120,1 mg CO_2	0,5899 g CO_2
„	21 mg A_2O	0,0986 g A_2O
	80,40 % C — 5,76 % H	80,56 % C — 5,51 % H

Theorie: 80,94 % C — 5,56 % H.
Berechnet nach der Formel:



N-Bestimmung:

	I.	II.
Angew. Substanz:	0,1386 g	41,38 mg
	v = 10,2 ccm	v = 3,5 ccm
	p = 759 mm	p = 709 mm
	t = 21°	t = 18,5°
	8,53 %	9,25 %.

Theorie: 8,59 %.

Versuche zur Spaltung der Diphenylbernsteinsäure in optisch aktive Säuren.

1. Der β-Säure.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich die durch Verseifung ihres Nitrils mit konzentrierter Salzsäure erhaltene β-Säure, nachdem ich diese aus abs. Alkohol umkristallisiert hatte. Zunächst stellte ich das Cinchoninsalz aus 2,304 g Säure und 2,51 g Base dar und löste in mit Wasser vermischten abs. Alkohol (70 : 100).

Nach mehrstündigem Stehenlassen bildeten sich schöne rhombische Kristalle. Die Lösung ergab, von diesen befreit, ebenfalls eine kristallinische Abscheidung. Den ersten Niederschlag löste ich wieder in Alkohol von demselben Prozentsatz und fällte das Cinchonin mit Ammoniak, während die als Ammoniumsalz in Lösung gebliebene Diphenylbernsteinsäure mit verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzt wurde.

Die sehr fein suspendierte Säure war zum Unterschied von ihrer sonstigen allgemeinen Schwerlöslichkeit in diesem Zustand in viel Äther löslich.

Nachdem ich sie daraus zurückgewonnen hatte, löste ich sie zur qualitativen Untersuchung im Wild'schen Polaristrobometer in 10 ccm abs. Alkohol, konnte aber nur mit einem geringen Konzentrationsgehalt an Säure arbeiten, da diese sich immer wieder beim Erkalten kristallinisch abschied und daher mehrmals filtriert werden mußte. Eine Drehung des polarisierten Lichtes konnte nicht beobachtet werden. Die zweite Kristallisation behandelte ich in derselben Weise, fand aber auch hier bezüglich der Polarisation ein negatives Resultat.

2. Der α-Säure.

Zunächst benutzte ich als optisch aktive Base Brucin und zwar löste ich für sich 1,36 g α-Säure, die ich durch Einwirkung von Barytwasser auf β-Säure bei 200° im Einschlußrohr gewonnen hatte, und 4,4 g Brucin (2 Mol.) in verdünntem Alkohol. Nach der Vereinigung der beiden Lösungen entstand nur ein öliger Rückstand.

Weiterhin versuchte ich ein saures Salz der α-Säure darzustellen, indem ich 2,67 g α-Säure und 1,91 g Chinin mit Wasser im offenen Kolben erhitzte. Dabei ballte sich die Hauptmenge zu einem festen Klumpen zusammen, der sich auch auf Zusatz von Alkohol nicht löste. Der ungelöste Teil wurde nun für sich in verdünntem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten im Exsikkator und Stehenlassen über Nacht hatten sich lange, stäbchenförmige Kristalle gebildet.

Infolge dieser Kristallbildung führte ich noch einen Versuch aus, unter ausschließlichem Zusatz von verdünntem Alkohol. Die Mengenverhältnisse waren hierbei 1,42 g Säure, 1,87 g Chinin und 160 ccm gewöhnlicher Alkohol. Wieder schieden sich Kristalle in Stäbchenform ab. Nach der Befreiung der Base durch Ammoniak ergab die erste Kristallisation keine optische Drehung.

Am Schlusse dieser Arbeit sei es mir gestattet,

Herrn Professor Dr. Vorländer,

auf dessen Veranlassung ich diese Arbeit im Chemischen Institut der Universität Halle begann, für die erwiesene Unterstützung aufrichtig zu danken. Ebenso schulde ich Dank

Herrn Professor Dr. Schulze

für die zuteil gewordene Hilfe bei der Vollendung vorliegender Promotionsschrift, da Herr Professor Dr. Vorländer seit Beginn des Krieges im Felde steht.

Lebenslauf.

Ich, Otto, Robert, Walter Hahn, bin am 20. August 1885 zu Waldenburg (Schles.) als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Robert Hahn geboren. Meine Schulausbildung erhielt ich auf den Gymnasien zu Waldenburg und Pleß. Danach widmete ich mich dem Apothekerberuf. Nach Aufgabe desselben bereitete ich mich privatim zur Reifeprüfung vor und legte diese Ostern 1908 am Magdaleneum in Breslau ab. Auf den Universitäten zu Breslau, München, Greifswald und Halle lag ich daraufhin dem Studium der Chemie ob. In München genügte ich außerdem beim Inf.-Leib-Regt. meiner Militärpflicht. Das anorganische Verbandsexamen machte ich in Breslau, das organische in Greifswald. Im Herbst 1912 begann ich meine Promotionsarbeit bei Herrn Professor Dr. Vorländer am Chemischen Universitäts-Institut zu Halle. Kurz vor Abschluß derselben beteiligte ich mich im Sommer 1914 an einer Expertise nach Ost-Sibirien und kehrte von dort am 25. Juli 1914 zurück. Am 3. August desselben Jahres wurde ich Soldat. In den Oktobergefechten bei Arras 1914 erwarb ich mir das Eiserne Kreuz. Nach eingetretener Garnisondienstfähigkeit erhielt ich vom stellv. Generalkommando des IV. A.-K. zur Erledigung meiner Promotionsarbeit Urlaub. Die Promotionsprüfung bestand ich am 11. Dezember 1916. Seit 22. Dezember 1916 bin ich als Versuchschemiker an der Fürstlich Pleßischen Sprengstoff-Fabrik zu Bradegrube (O.-Schl.) tätig.